

Laminate devices that employ conductor polymers capable of triggering mechanical movements

Publication number: ES2048086 (A1)

Publication date: 1994-03-01

Inventor(s): FERNANDEZ OTERO [ES]; ANGULO ALVAREZ [ES]; RODRIGUEZ PARRA [ES]; SANTAMARIA ELOLA [ES]

Applicant(s): UNIV PAIS VASCO [ES]

Classification:


- international: **H01B1/12; H01B1/12; (IPC1-7): H01B1/12**

- European:


Application number: ES19920000095 19920117


Priority number(s): ES19920000095 19920117


Also published as:

 ES2048086 (B1)

Cited documents:

 US5028394 (A)

 EP0294231 (A1)

 EP0144127 (A1)

Abstract of **ES 2048086 (A1)**

Laminate devices that employ conductor polymers capable of triggering mechanical movements. Laminate devices are presented, which can trigger mechanical movements by the passage of current in an electrolytic medium. The device is a dual layer formed by a conductor polymer sheet, adhered to another flexible sheet. The assembly is folded over the conductor polymer and is extended when cathode or anode (reducer or oxidising) currents pass through it, respectively. The movement produced by the passage of current that originates a chemical oxidation/reduction of the non-conductor polymer is what constitutes the electrochemical mechanical device. The spontaneous oxidation or reduction of the polymer also triggers the corresponding two layer movement. This device is called chemical-mechanical. Both can be used as mechanical devices or chemical sensors of the oxidising or reducing resources.; Through the conductivity of the polymer, they can act by mechanically closing alarm or control electric circuits.

Data supplied from the **esp@cenet** database — Worldwide



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

⑪ N.º de publicación: ES 2 048 086

⑫ Número de solicitud: 9200095

⑬ Int. Cl.⁵: H01B 1/12

⑭

SOLICITUD DE PATENTE

A1

⑮ Fecha de presentación: 17.01.92

⑯ Fecha de publicación de la solicitud: 01.03.94

⑰ Fecha de publicación del folleto de la solicitud:
01.03.94

⑴ Solicitante/es: Universidad del Pais Vasco
Rectorado- Campus de Leioa
48940 Leioa, Vizcaya, ES

⑵ Inventor/es: Fernández Otero, Toribio;
Angulo Alvarez, Eduardo;
Rodríguez Parra, Fco. Javier y
Santamaría Elola, Carolina

⑶ Agente: No consta

⑸ Título: Dispositivos laminares que emplean polímeros conductores capaces de provocar movimientos mecánicos.

⑹ Resumen:

Dispositivos laminares que emplean polímeros conductores capaces de provocar movimientos mecánicos. Se presentan dispositivos laminares capaces de provocar movimientos mecánicos por paso de corriente en un medio electrolítico. El dispositivo es una bicapa formada por una lámina de polímero conductor, pegada a otra lámina flexible. El conjunto se pliega sobre el polímero conductor y se extiende al pasar por él corrientes catódicas o anódicas (reductoras u oxidantes), respectivamente. El movimiento producido por un paso de corriente que origina una oxidación/reducción química del polímero no conductor es lo que constituye el dispositivo electroquímico-mecánico. La oxidación, o reducción espontánea del polímero, también provoca el correspondiente movimiento de bicapa. A este dispositivo se le denomina químico-mecánico. Ambos pueden ser empleados como dispositivos mecánicos o como sensores químicos de los medios oxidantes o reductores. Por la conductividad del polímero pueden actuar cerrando, mecánicamente, circuitos eléctricos de alarma o control.

DESCRIPCION

Estado de la técnica

Los acontecimientos científicos se fundamentan, por un lado, en el empleo de las técnicas electroquímicas de medida para controlar la morfología, adherencia y brillo de las películas poliméricas electrogeneradas. (T.F. Otero y E. de Larreta-Azelain, Synth. Metals, 26, 79, 1988; J. de Chimie Physique, 86, 131, 1989; Patente española n° 87/03162; Solicitud de patente europea n° 88500047-1), y por otro en el desarrollo de películas gruesas ($d > 10\mu\text{m}$) para aplicaciones en microelectrónica y guías ópticas, tanto sobre soportes metálicos, como despegadas del soporte (Programa NAPOLEO BRITE-EURAM 0148-C). Asimismo, el estudio del comportamiento electroquímico de las películas poliméricas, soportadas en el electrodo metálico e inmersas en una disolución salina, ha llevado a los autores de la presente invención a proponer una teoría de transición de fase en el estado amorfo durante la oxidación/reducción del polímero (T.F. Otero, C. Santamaría, E. Angulo, y J. Rodríguez, Synth. Metals, 41-43, 2947, 1991). Esta teoría lleva aparejada la existencia de dilataciones en la estructura polimérica durante la oxidación y contracciones durante la reducción. Tales variaciones de volumen son susceptibles de ser empleadas para diseñar dispositivos por formación de multicapas.

Descripción de la invención

Las películas de polímeros conductores, electrogenerados y transferidas sobre una superficie flexible forman una bicapa. La oxidación/reducción del polímero en una disolución salina provoca cambios de volumen en la capa de polímero conductor. La reducción contrae la bicapa por aumento del volumen del polímero conductor.

La reversibilidad del proceso mecánico y la energía implicada (permite despegar la película flexible de un vidrio cuando es autoadhesiva y volver a pegarla) abre nuevas posibilidades en microcirugía, dispositivos mecánicos sin piezas, etc. Al ser un dispositivo mecánico que actúa por paso de corriente (eléctrica) la cual provoca una oxidación/reducción química, constituye un dispositivo electro-químico-mecánico.

Algunos de los polímeros conductores se oxidan espontáneamente en presencia de una sal, otros se reducen espontáneamente en una disolución. Los correspondientes cambios de volumen provocan movimientos correlativos de la bicapa. Originan así, un dispositivo quimio-mecánico, el cual puede actuar como sensor de la presencia de iones cerrando un circuito eléctrico.

También puede actuar como sensor el dispositivo electro-químico-mecánico, al necesitar la presencia de una sal para que tenga lugar el proceso de oxidación.

Descripción detallada

Mediante distintos tipos de ondas eléctricas, ya descritas en la bibliografía, patente española n° 87/03162, son generadas películas de los polímeros conductores (materiales poliméricos conductores electrónicos intrínsecos, capaces de modificar su conductividad y volumen por oxidación/reducción con admisión o expulsión de iones, como los polipirroles, politiofenos, poliani-

linas, polifuranos, poliindoles, etc.) de distintos espesores y conductividades, y con baja adherencia al soporte metálico.

Las películas son adheridas a películas de diferentes materiales, generándose así la bicapa, y despegadas del electrodo soporte.

Con un contacto de platino en el extremo superior, las bicapas son introducidas en disoluciones de diferentes sales en distintos disolventes.

Al enviar un pulso de reducción la bicapa se contrae hacia el lado del polímero conductor llegando, al cabo de algún tiempo (segundos), el extremo inferior a sobresalir de la disolución.

Durante el proceso de oxidación, provocado por un paso de corriente anódica, la bicapa se extiende hasta recuperar la posición inicial de ambas capas rectas y extendidas. Este proceso es reversible y puede repetirse durante días si el electrodo se mantiene en una atmósfera exenta de oxígeno.

En el proceso descrito están implicados tres aspectos diferentes:

uno *eléctrico*: es necesario el paso de una corriente.

uno *químico*: el paso de corriente origina oxidaciones y reducciones químicas del polímero conductor provocando variaciones de volumen por incorporación o expulsión de iones.

uno *mecánico*: como consecuencia de la variación de volumen se produce movimiento mecánico, controlable según las posiciones relativas de las películas de polímero conductor y la película flexible.

Tal proceso será denominado en lo que sigue proceso electro-químico-mecánico.

El dispositivo funciona con la disposición de bicapa, siempre que se encuentre inmerso en un medio artificial o natural que contenga los iones para que la oxidación/reducción tenga lugar.

Puede, por lo tanto, ser empleado como sensor iónico. El dispositivo en estado reducido y bajo un potencial de oxidación, solo se expandirá cuando el medio contenga los iones necesarios para la oxidación. En la expansión puede cerrar un circuito que dispare una alarma.

El dispositivo puede ser empleado para detectar umbrales de humedad en disolventes.

El hecho de que polímeros como el polipirrol tengan potenciales de oxidación muy bajos hace que, en presencia de algunas sales, se oxide espontáneamente, con la consiguiente extensión de la bicapa.

A pesar de ello, en disoluciones acuosas se reduce espontáneamente, por lo que la bicapa se contrae.

Estos movimientos mecánicos los denominaremos quimio-mecánicos por estar influenciados por el medio químico. Y pueden ser empleados como sensores.

En resumen, los polímeros conductores son susceptibles de ser empleados como dispositivos electro-químico-mecánicos o quimio-mecánicos.

El comportamiento de estos dispositivos se

ilustra en las Figuras 1 a 4. En la Fig. 1, E denota el extremo fijo y está formado por una pinza metálica que permite el contacto eléctrico con el polímero conductor; D representa la disolución salina; PC, el polímero conductor; PF, la película flexible. De (a), posición recta, a (b), posición curvada, se pasa por reducción: R. Se retorna a la posición (a) por oxidación.

En la Fig. 2, se muestra un esquema de las fuerzas internas que durante la reducción provocan la contracción del polímero conductor obligando al movimiento que se describe. El significado de las letras es igual que en la Fig. 1.

En la Fig. 3, la oxidación de la película polimérica conductora provoca su expansión haciendo que la bicapa vuelva a la posición recta. El significado de las letras es análogo a los de la Fig. 1.

En la Fig. 4, se muestran las respuestas en corriente que provoca la oxidación (corrientes positivas) o la reducción (corrientes negativas) de una película de polipirrol al ser sometida a dos saltos de potencial en disolución acuosa de LiClO_4 . Ejemplo detallado

Las transiciones de fase en estado amorfo relacionadas con las modificaciones volumétricas se ponen de manifiesto en la figura 4 en la que se contempla un cronoamperograma obtenido con una película de polipirrol de $25 \mu\text{m}$ de espesor y 4 cm^2 de superficie. La respuesta fue obtenida en disolución acuosa de LiClO_4 0.1 M al ser sometida a 650 mV (frente al electrodo de calomelanos saturado) durante 200 s. (antes se había mantenido 200 s. a -700 mV para asegurar la reducción). A continuación se sometió a -700 mV (vs. E.C.S.) durante otros 200 s.

Las corrientes positivas del primer tramo corresponden a la respuesta anódica (650 mV) que

provoca la oxidación. La penetración de los contraiones es lenta, inicialmente, debido a la necesidad de abrir la trama polimérica. La corriente crece a medida que más polímero es abierto y contraiones solvatados penetran en la trama polimérica. Pasa por un máximo y cae, debido al agotamiento de la capacidad para admitir iones de la red polimérica.

El proceso catódico (corrientes negativas provocadas por la polarización a -750 mV) de expulsión de los contraiones y contracción de la red es más rápido.

Las cargas implicadas en la oxidación y reducción del polímero fueron 278.2 y 224.5 mC, respectivamente.

Una película de 2 cm x 1 cm fue transferida por adhesión sobre otra película de material polimérico no conductor. Esta bicapa fue introducida en la disolución acuosa de LiClO_4 0.1 M. Allí se redujo a -200 mV y se oxidó a 695 mV (siempre frente al electrodo de calomelanos saturado).

El tiempo necesario para completar el movimiento mecánico depende del espesor y la conductividad de la película polimérica. A igualdad de espesor es tanto más corto cuanto mayor es la conductividad del polímero.

La reducción de la película polimérica conductora provoca la contracción de la estructura molecular, con el consiguiente retraimiento de ese lado de la capa doble y el desplazamiento del extremo no sujeto hacia el lado del polímero conductor.

La oxidación del polímero provoca la incorporación de contraiones hidratados en la red, con la consiguiente expansión de la estructura molecular del polímero conductor y el desplazamiento del extremo libre en la dirección de la película no conductora.

REIVINDICACIONES

1. Dispositivos laminares que emplean polímeros conductores, p.e. polipirrol, capaces de provocar movimientos mecánicos, formados por una bicapa polímero conductor/material flexible íntimamente unidas, en los que el movimiento se produce mediante un paso de corriente, estando dichos movimientos ligados con procesos redox en la película polimérica.

2. Dispositivos laminares que emplean polímeros conductores capaces de provocar movimientos mecánicos, según reivindicación 1, caracterizados porque los polímeros conductores tengan espesores entre $0.02 \mu\text{m}$ y varios milímetros y cuyas conductividades están comprendidas entre $10^5 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ y $10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$.

3. Dispositivos laminares que emplean polímeros conductores capaces de provocar movimientos mecánicos, según la reivindicación 1, caracterizado porque la capa conductora sea

un polímero, un copolímero, un composite con al menos un polímero conductor o una mezcla de polímeros conductores.

4. Dispositivos laminares que emplean polímeros conductores capaces de provocar movimientos mecánicos, según reivindicación 1, aplicados como disparadores de otros dispositivos.

5. Dispositivos laminares que emplean polímeros conductores, p.e. polipirrol, capaces de provocar movimientos mecánicos, formados por una bicapa polímero conductor/material flexible íntimamente unidas en los que el movimiento se produce por la oxidación o reducción química de la capa polímero conductor en distintos medios líquidos o gaseosos.

6. Dispositivos laminares que emplean polímeros conductores capaces de provocar movimientos mecánicos, según reivindicación 5, aplicados como sensores químicos y/o disparadores de otros dispositivos.

2 048 086

FIGURA 1:

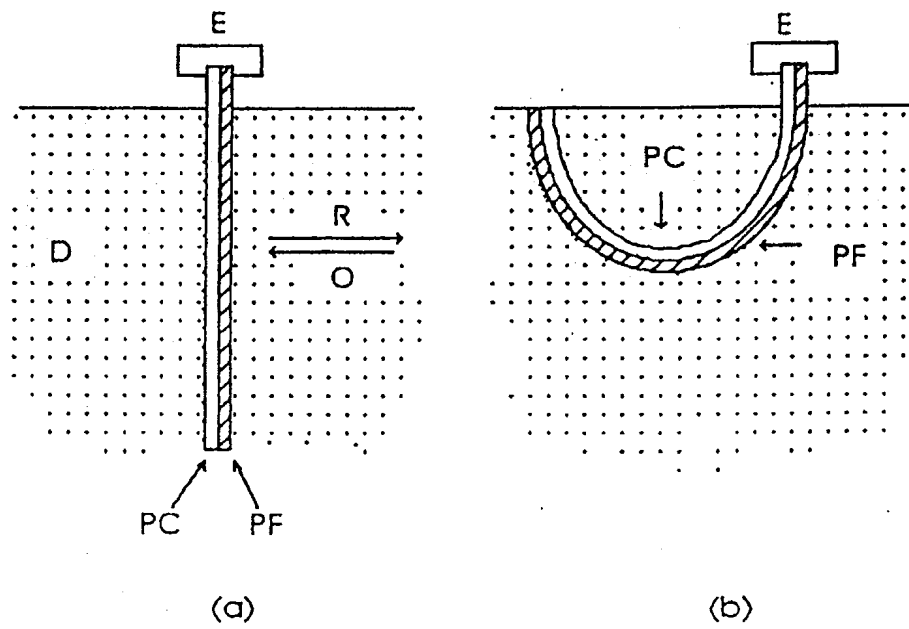


FIGURA 2:

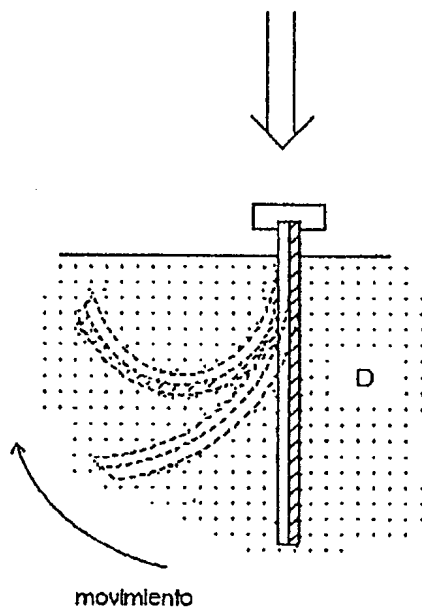
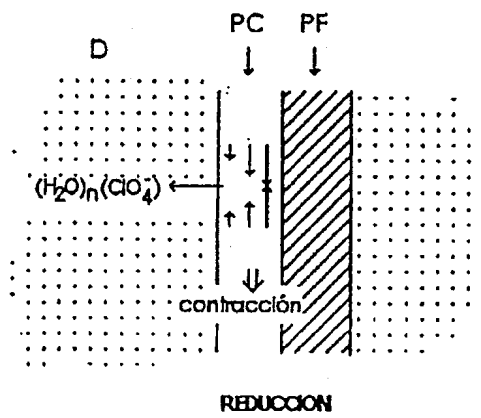
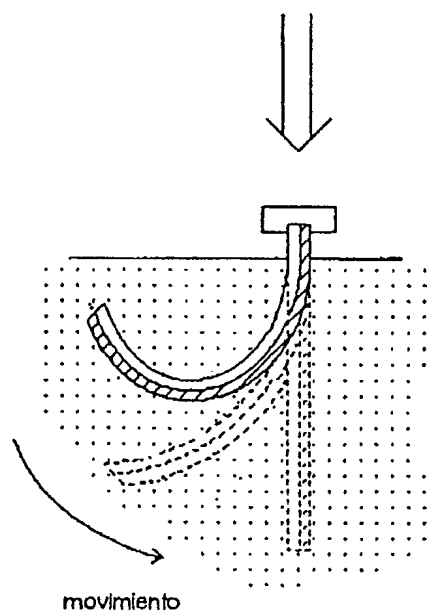
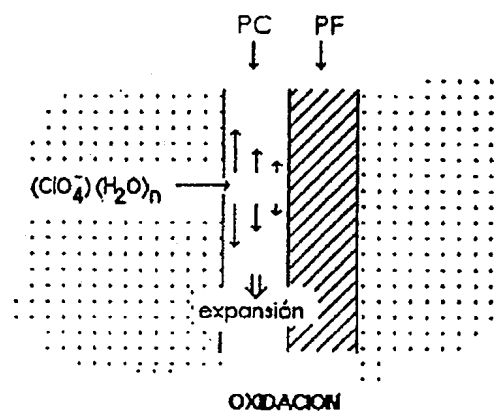


FIGURA 3:



2 048 086

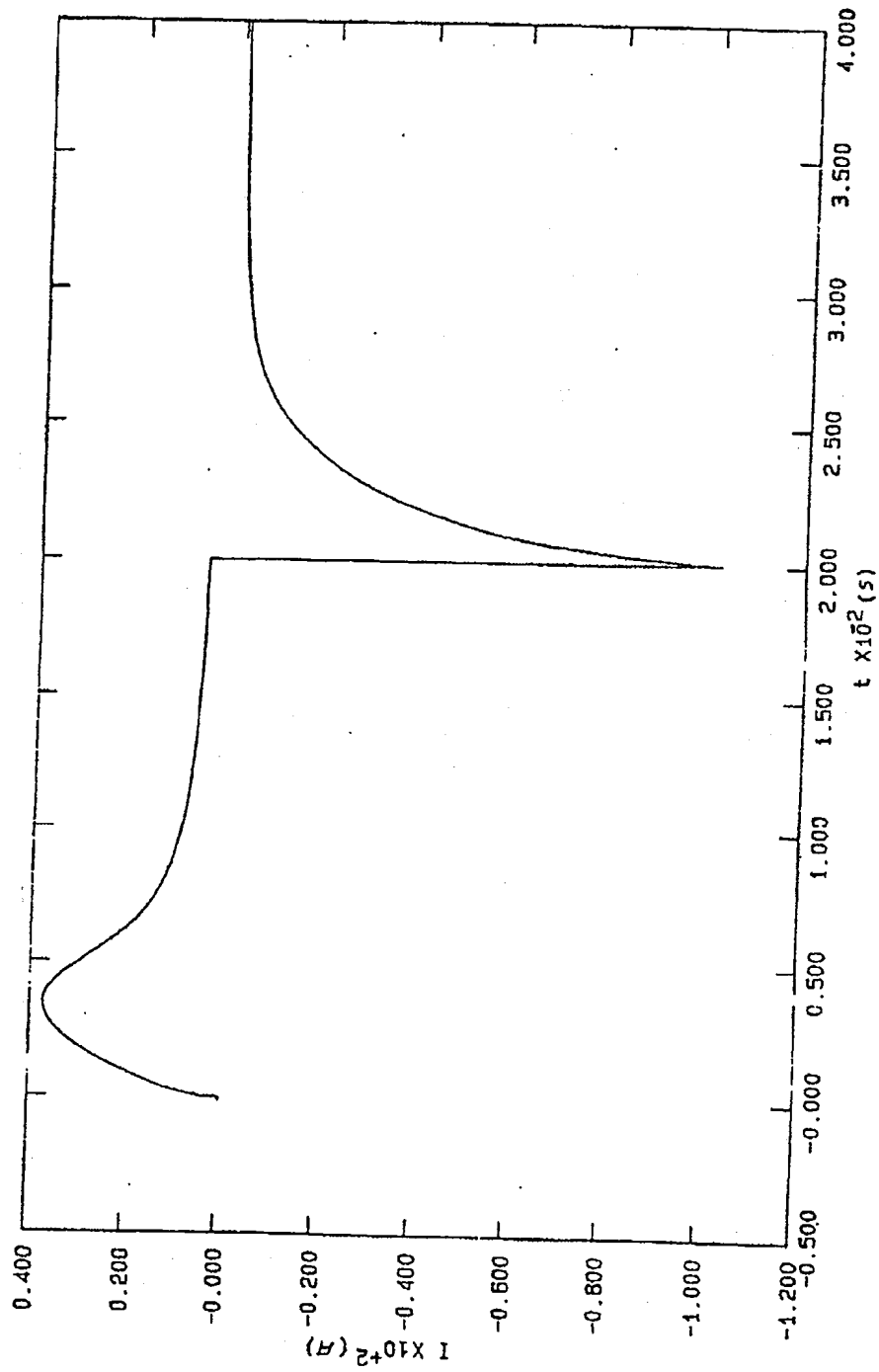


FIGURA 4



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

⑪ ES 2 048 086

⑫ N.º solicitud: 9200095

⑬ Fecha de presentación de la solicitud: 17.01.92

⑭ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑮ Int. Cl.⁵: H01B 1/12

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
Y	US-A-5028394 (BEND RESEARCH INC.) * Columna 1, lín.35-40, lín.51-57; columna 2, lín.29-35; columna 3, lín.16-35; reivindicaciones 1,2 y 6 *	1-6
Y	EP-A-294231 (MONTCLAIR STATE COLLEGE) * Reivindicaciones 1, 7-12 y 32 *	1-6
Y	EP-A-144127 (NIPPON TELEGRAPH AND TELEPHONE PUBLIC Co.) * Todo el documento *	1-3 Y 5
A	REVISTA DE PLASTICOS MODERNOS, Núm. 386, Agosto 1988, T.F. OTERO Y E. DE LARRETA-AZELAIN: " Polímeros conductores: Electrosíntesis y control de propiedades de interés tecnológico." Páginas 197-206.	
Categoría de los documentos citados X: de particular relevancia Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría A: refleja el estado de la técnica O: referido a divulgación no escrita P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud		
El presente informe ha sido realizado <input checked="" type="checkbox"/> para todas las reivindicaciones <input type="checkbox"/> para las reivindicaciones nº:		
Fecha de realización del informe 12.11.93	Examinador C. Cavada Ipiña	Página 1/1